

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 8 月 9 日 (09.08.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/56693 A1

- (51) 国際特許分類¹: B01J 29/89, (74) 代理人: 神野直美, 外(JINNO, Naoyoshi et al.); 〒541-8550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/00585
- (22) 国際出願日: 2001 年 1 月 29 日 (29.01.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-025052 2000 年 2 月 2 日 (02.02.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本 純 (YAMAMOTO, Jun) [JP/JP]; 〒299-0241 千葉県袖ヶ浦市代宿98-4-405 Chiba (JP). 辻 純平 (TSUJII, Junpei) [JP/JP]; 〒299-0125 千葉県市原市有秋台西1-9-225 Chiba (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MOLDED CATALYST, PROCESS FOR PRODUCING THE MOLDED CATALYST, AND PROCESS FOR PRODUCING OXIRANE COMPOUND

(54) 発明の名称: 触媒成型体、該触媒成型体の製造方法及びオキシラン化合物の製造方法

(57) Abstract: A molded titanium-containing silicon oxide catalyst satisfying all of the following requirements (1) to (4). (1) the average pore diameter is 10 Å or larger. (2) at least 90% of the volume of all the pores is accounted for by pores having a diameter of 5 to 200 Å. (3) the specific pore volume is 0.2 cm³/g or higher. (4) the molded catalyst is one obtained by using quaternary ammonium ions represented by the following general formula (I): [NR¹R²R³R⁴]⁺ or an amine represented by the following general formula (II): NR⁵R⁶R⁷ as a molding agent to mold catalyst particles and then removing the molding agent from the resultant molding. (In the formula (I), R¹ represents C₂₋₃₆ linear or branched hydrocarbon group; and R² to R⁴ each represents C₁₋₄ alkyl.) (In the formula (II), R⁵ represents a C₂₋₃₆ linear or branched hydrocarbon group; and R⁶ and R⁷ each represents hydrogen or C₁₋₄ alkyl).

[続葉有]

WO 01/56693 A1



(57) 要約:

下記(1)～(4)の全ての条件を充足するチタン含有珪素酸化物触媒成型体。

- (1) : 平均細孔径が10 Å以上であること
- (2) : 全細孔容量の90%以上が5～200 Åの細孔径を有すること
- (3) : 比細孔容量が0.2 cm³/g以上であること
- (4) : 下記の一般式(I)で表される第4級アンモニウムイオン又は下記の一般式(II)で表されるアミンを型剤として用い、その後該型剤を除去して得られるものであること。



(式(I)中、R¹は炭素数2～36の直鎖状又は分岐状の炭化水素基を表し、R²～R⁴は炭素数1～6のアルキル基を表す。)



(式(II)中、R⁵は炭素数2～36の直鎖状又は分岐状の炭化水素基を表し、R⁶、R⁷は水素又は炭素数1～6のアルキル基を表す。)

明 細 書

触媒成型体、該触媒成型体の製造方法及びオキシラン化合物の製造方法

5 技術分野

本発明は触媒成型体、該触媒成型体の製造方法及びオキシラン化合物の製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、高収率及び高選択率下に、オレフィン型化合物とハイドロパーオキサイドからオキシラン化合物を製造することができる触媒成型体、該触媒成型体の製造方法及びオキシラン化合物の製造方法に関するものである。

背景技術

第4級アンモニウムイオン又はアミンをテンプレートとして合成されるチタン含有珪素酸化物は公知である。平均細孔径が10 Å以上の細孔を有するものとしては米国特許5783167号において開示されるTi-MCM41、特開平7-300312号公報に開示されるTi-MCM48、Nature 368 (1994) p 321に開示されるTi-HMS等が知られている。これらのチタン含有珪素酸化物はいずれも20 Å以上の大きな細孔を有することから、従来の細孔径の小さなゼオライトでは活性の低かった芳香族化合物のような大きなサイズの分子を反応物質とするエポキシ化反応においても高い活性を示す。また高い表面積を有することから、米国特許4367342号に示されるようなチタン担持型シリカ触媒よりも同反応において高い活性を示すことが知られている。

しかしながら、これらのチタン含有珪素酸化物触媒はいずれも微細な粒子として得られ、固体触媒の特徴的な使用形態である固定床反応には不向きであると考えられた。

かかる現状において本発明が解決しようとする課題は、高収率及び高選択率下に、オレフィン型化合物とハイドロパーオキサイドからオキシラン化合物を

製造することができるチタン含有珪素酸化物触媒成型体、該触媒成型体の製造方法及びオレフィン型化合物の製造方法を提供する点に存するものである。

発明の開示

- 5 すなわち、本発明は下記（１）～（４）の全ての条件を充足するチタン含有珪素酸化物触媒成型体に係るものである。

（１）平均細孔径が 10 Å 以上であること

（２）全細孔容量の 90 % 以上が 5 ～ 200 Å の細孔径を有すること

（３）比細孔容量が 0.2 cm³/g 以上であること

- 10 （４）下記の一般式（Ⅰ）で表される第 4 級アンモニウムイオン又は下記の一般式（Ⅱ）で表されるアミンを型剤として用い、その後該型剤を除去して得られるものであること



（式（Ⅰ）中、R¹は炭素数 2 ～ 36 の直鎖状又は分岐状の炭化水素基を表し、

- 15 R²～R⁴は炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表す。）



（式（Ⅱ）中、R⁵は炭素数 2 ～ 36 の直鎖状又は分岐状の炭化水素基を表し、R⁶、R⁷は水素又は炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表す。）

- 20 また、本発明は下記の工程を有する上記の触媒成型体の製造方法に係るものである。

第一工程：シリカ源、チタン源及び型剤としての第 4 級アンモニウムイオン又はアミンを液状で混合・攪拌することにより触媒成分及び型剤を含有する固体を得る工程

第二工程：触媒成分を含む固体を成型する工程

- 25 第三工程：触媒成分及び型剤を含有する固体から型剤を除去する工程

更に、本発明は上記の触媒成型体の存在下、オレフィン型化合物とハイドロパーオキシドを反応させるオキシラン化合物の製造方法に係るものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のチタン含有珪素酸化物触媒成型体は以下の（１）～（４）の条件を充足する。

条件（１）は平均細孔径が 10 \AA 以上であることである。

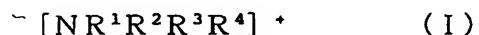
条件（２）は全細孔容量の 90% 以上が $5 \sim 200 \text{ \AA}$ の細孔径を有することである。

条件（３）は比細孔容量が $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であること。

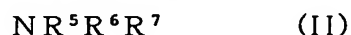
ここで、上記の比細孔容量とは触媒 1 g 当りの細孔容量を意味する。

上記の条件（１）～（３）の各構造については、窒素、アルゴン等の気体の物理吸着法を用い、通常の方法により測定して求めることができる。

10 条件の（４）は下記の一般式（Ⅰ）で表される第４級アンモニウムイオン又は下記の一般式（Ⅱ）で表されるアミンを型剤として用い、その後該型剤を除去して得られるものであること。



15 （式（Ⅰ）中、 R^1 は炭素数 $2 \sim 36$ の直鎖状又は分岐状の炭化水素基を表し、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は炭素数 $1 \sim 6$ のアルキル基を表す。）



（式（Ⅱ）中、 R^5 は炭素数 $2 \sim 36$ の直鎖状又は分岐状の炭化水素基を表し、 R^6 、 R^7 は水素又は炭素数 $1 \sim 6$ のアルキル基を表す。）

条件（４）については以降の触媒の製造方法の説明において詳細に記述する。

20 本発明の触媒成型体におけるチタン含有珪素酸化物（以下触媒と称することがある。）は赤外線吸収スペクトルにおいて $960 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ の領域に吸収ピークを有するものであることが好ましい。このピークはシリカ骨格内に導入されたチタンに対応するものであると考えられる。また本発明の触媒の X 線回折（XRD）において、面間隔 d を示すピークが存在してもよいし、存在しなく

25 てもよい。ここでいう面間隔 d を示すピークとは、固体が有する結晶性・規則性に由来するピークのことであり、アモルファスな部分に由来するブロードなピークは存在していてもかまわない。

本発明の触媒成型体は、下記の工程を有する製造方法により好適に製造され得る。

第一工程：シリカ源、チタン源及び型剤としての第4級アンモニウムイオン又はアミンを液状で混合・攪拌することにより触媒成分及び型剤を含有する固体を得る工程

第二工程：触媒成分を含む固体を成型する工程 及び

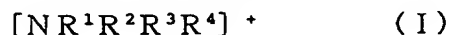
- 5 第三工程：触媒成分及び型剤を含有する固体から型剤を除去する工程である。

ここで第一工程はシリカ源、チタン源及び型剤としての第4級アンモニウムイオン又はアミンを液状で混合・攪拌することにより触媒成分及び型剤を含有する固体を得る工程である。用いる試薬が固体状の場合は溶媒に溶解した溶液として用いるのが好ましい。

- 10 シリカ源としてはアモルファスシリカやアルコキシシラン、たとえばテトラメチルオルトシリケート、テトラエチルオルトシリケート、テトラプロピルオルトシリケート等があげられる。

- チタン源としては、チタンアルコキサイド、たとえばチタン酸テトラメチル、チタン酸テトラエチル、チタン酸テトラプロピル、チタン酸テトライソプロピル、チタン酸テトラブチル、チタン酸テトライソブチル、チタン酸テトラ-2-エチルヘキシル、チタン酸テトラオクタデシルやチタニウム(IV)オキシアセチルアセトナート、チタニウム(IV)ジイシプロポキシビスアセチルアセトナート等が、又はハロゲン化チタン、たとえば四塩化チタン、四臭化チタン、四沃化チタン等があげられる。

- 20 型剤としては下記の一般式(I)で表される第4級アンモニウムイオン又は下記の一般式(II)で表されるアミンが用いられる。



(式(I)中、 R^1 は炭素数2～36の直鎖状又は分岐状の炭化水素基を表し、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は炭素数1～6のアルキル基を表す。)

- 25 $\text{NR}^5\text{R}^6\text{R}^7 \quad (\text{II})$

(式(II)中、 R^5 は炭素数2～36の直鎖状又は分岐状の炭化水素基を表し、 R^6 、 R^7 は水素又は炭素数1～6のアルキル基を表す。)

一般式 (I) において、 R^1 は炭素数 2 ～ 36 の直鎖状又は分岐状の炭化水素基であり、好ましくは炭素数 10 ～ 18 のものである。 $R^2 \sim R^4$ は炭素数 1 ～ 6 のアルキル基であり、 $R^2 \sim R^4$ の全てがメチル基であることが好ましい。

一般式 (I) で表される第 4 級アンモニウムイオンの具体例としては、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、ドデシルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ヘキサデシルピリジニウム等のカチオンをあげることができる。

一般式 (II) において、 R^5 は炭素数 2 ～ 36 の直鎖状又は分岐状の炭化水素基であり、好ましくは炭素数 10 ～ 18 のものである。 R^6 、 R^7 は水素又は炭素数 1 ～ 6 のアルキル基であり、 R^6 及び R^7 が水素であることが好ましい。

一般式 (II) で表されるアミンの具体例としては、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、ノナデシルアミン、エイコシルアミン又はこれらにメチル基が置換したメチルアルキルアミン、ジメチルアルキルアミン等をあげることができる。

また、これらの一般式 (I) で表される第 4 級アンモニウムイオンや一般式 (II) で表されるアミンは単独で用いることもできるし、数種を混合させて用いてもよい。

溶媒の例としては、水やアルコール、たとえばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、2-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、ビニルアルコール、アリルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等やジオール、またそれらの混合物などをあげることができる。

シリカ源に対するチタン源の使用量はモル比で $10^{-5} \sim 1$ であり、好ましくは $0.00008 \sim 0.4$ である。また、これらのシリカ源及びチタン源の合計量に対する第 4 級アンモニウムイオン又はアミンの使用量はモル比で $10^{-2} \sim 2$ とすることが好ましい。

また、シリカ源とチタン源の反応を促進するために、混合溶液にアルカリ性又は酸性を付与させることが好ましい。アルカリ源としては4級アンモニウムヒドロキシドが好ましく、例としてはアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド等があげられるが、一般式(I)で表される第4級アンモニウムイオンの水酸化物を用いるのがより好ましい。一方、酸の例としては塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸及び蟻酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸があげられる。

混合・攪拌の温度は通常 $-30\sim 100^{\circ}\text{C}$ である。混合・攪拌により固体が生成するが、更に固体を成長させるためにこれを熟成してもよい。熟成時間は通常180時間以下であり、熟成温度は通常 $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ である。熟成時に加熱を要する場合は、溶媒の気化を避けるために耐圧容器に移して密閉して行うのが好ましい。

第二工程は、触媒成分を含む固体を成型する工程である。この成型工程は、後で述べる型剤除去工程の前後及びシリル化工程後のいずれの段階で行ってもよいが、比表面積や細孔容量などの触媒物性の劣化を抑制するという観点から、第三工程の型剤除去工程の前に行うことが好ましい。

成型方法は圧縮成型、押し出し成型などのいずれの方法を用いてもよい。押し出し成型においては一般的に用いられる有機および無機バインダーを用いることができるが、バインダーの添加により触媒活性の低下が引き起こされる場合がある。

触媒成型体の製造にあたり、触媒強度及び触媒物性の観点から圧縮成型法が最も好ましい。

圧縮の圧力は通常 $0.1\sim 10\text{ トン}/\text{cm}^2$ であり、好ましくは $0.2\sim 5\text{ トン}/\text{cm}^2$ であり、更に好しくは $0.5\sim 2\text{ トン}/\text{cm}^2$ である。圧力が低すぎると成型体の強度が不十分となる場合があり、一方、圧力が高すぎると細孔が破壊され触媒物性が不十分なものとなる場合がある。

この圧縮成型を行うにあたり、触媒成分を含む固体が適当量の水分を含んでいることが好ましく、これにより低い圧縮圧力でも十分な強度の成型体をつく

ることができる。圧縮成型に付す触媒成分を含む固体の含水率は1～70重量%（固体+水=100重量%）が好ましく、5～40重量%が更に好ましい。水分量は湿った固体を乾燥させる際の乾燥度で調整してもよいし、十分乾燥させた固体に水を加えて調整してもよい。

- 5 また、所望の性能に支障をきたさない範囲で、一般に用いられるバインダー等を加えてもよい。

成型体の形状は錠剤、球、リングなどいずれの形状であってもよい。そのままの形状で反応などに用いてもよいし、適当な大きさに破碎して用いてもよい

- また、成型体のサイズは成型体の形状、反応器の大きさ、形式等を考慮して
10 適宜決めることができ、特に限定されないが、好ましくは篩の目開きで0.1～10mm（すなわち、10mmの目開きの篩を通過し、0.1mmの目開きの篩を通過しない）、より好ましくは0.3～3mmである。また、粉碎したもの等でサイズの分布が広い場合は篩等による分別によりサイズ分布を狭くして用いてもよい。

- 15 第三工程は触媒成分及び型剤を含有する固体から型剤を除去する工程である。型剤の除去は触媒成分及び型剤を含有する固体を空気雰囲気下、400～700℃の高温で焼成するか又は溶媒による溶媒抽出操作に付することにより容易に達成できるが、なかでも溶媒抽出により型剤を除去することが、より好ましい。

- 溶媒による型剤を抽出する技術は、Whitehurstらによって報告されている（米国特許5143879号参照。）。抽出に用いる溶媒は、型剤に
20 用いた化合物を溶解し得るものであればよく、一般に炭素数1から約12の常温で液状の含酸素炭化水素を用いることができる。好適な溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類（非環式及び環式のもの）及びエステル類を用いることができ、たとえば、メタノール、エタノール、エチレングリコール、
25 プロピレングリコール、イソプロパノール、n-ブタノール及びオクタノールのようなヒドロキシ置換炭化水素；アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンのようなオキシ置換炭化水素；ジイソブチルエーテルやテトラヒドロフランのような炭化水素エーテル；及び酢酸メチル、

酢酸エチル、酢酸ブチル及びプロピオン酸ブチルのような炭化水素エステル等があげられる。また、水や上記の溶媒との混合溶液も用いることができる。

これらの溶媒の触媒に対する重量比は、通常1～1000であり、好ましくは5～300である。

- 5 また、抽出効果を向上させるために、これらの溶媒に酸又はそれらの塩を添加してもよい。用いる酸の例としては塩酸、硫酸、硝酸、臭酸等の無機酸や有機酸であるギ酸、酢酸、プロピオン酸などがあげられる。また、それらの塩の例としてはアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等があげられる。添加する酸又はそれらの塩の溶媒中の濃度は10mol/l以下が好ましく、5mol/l以下が更に好ましい。添加する酸又はそれらの塩の溶媒中の濃度が過大であると触媒中に存在するチタンが溶出し、触媒活性が低下する
10 場合がある。

- 溶媒と触媒を十分に混合した後、液相部をろ過又はデカンテーションなどの方法により分離する。この操作を必要回数繰り返す。また触媒層に洗浄溶媒を
15 流通させる方法により抽出することも可能である。洗浄の終了はたとえば液相部の分析により知ることができる。抽出温度は0～200℃が好ましく20～100℃が更に好ましい。抽出溶媒の沸点が低い場合は、加圧して抽出を行ってもよい。

- 上記の有機抽出溶媒を用いる代わりに、超臨界流体を用いて抽出を行うことも可能である。超臨界流体としては二酸化炭素が好ましい。二酸化炭素の臨界
20 温度はおよそ31℃以上であり、抽出温度は31～100℃が好ましく、35～60℃が更に好ましい。臨界圧力はおおよそ74Kg/cm²であり、100～300Kg/cm²が好ましい。触媒1リットルに対して1分間当たり50～500gの超臨界二酸化炭素を抽出に使用し、抽出時間は4～20時間行うのが好ましい。
25 が好ましい。

抽出処理後に得られた固体には乾燥処理を施してもよい。すなわち、非還元性気体、たとえば窒素、アルゴン又は二酸化炭素もしくは酸素含有気体、たとえば空気の雰囲気下で、10～800℃で加熱されるのが好ましい。50～300℃が更に好ましい。

触媒の製造にあたっては下記の第四工程を用いることが好ましい。

第四工程：型剤を除去することによって得られた固体にシリル化処理を施す工程

シリル化処理は、型剤を除去することによって得られた固体をシリル化剤と
5 接触させ、触媒の表面に存在する水酸基をシリル基に変換することにより行われる。シリル化剤の例には、有機シラン、有機シリルアミン、有機シリルアミドとその誘導体、及び有機シラザン及びその他のシリル化剤があげられる。

有機シランの例としては、クロロトリメチルシラン、ジクロロジメチルシラン、クロロプロモジメチルシラン、ニトロトリメチルシラン、クロロトリエチルシラン、ヨードジメチルブチルシラン、クロロジメチルフェニルシラン、ジクロロジメチルシラン、ジメチル *n*-プロピルクロロシラン、ジメチルイソプロピルクロロシラン、*i*-ブチルジメチルクロロシラン、トリプロピルクロロシラン、ジメチルオクチルクロロシラン、トリブチルクロロシラン、トリヘキシルクロロシラン、ジメチルエチルクロロシラン、ジメチルオクタデシルクロロシラン、*n*-ブチルジメチルクロロシラン、プロモメチルジメチルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、3-クロロプロピルジメチルクロロシラン、ジメトキシメチルクロロシラン、メチルフェニルクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、ジメチルフェニルクロロシラン、メチルフェニルビニルクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジフェニルメチルクロロシラン、ジフェニルビニルクロロシラン、トリベンジルクロロシラン、3-シアノプロピルジメチルクロロシランがあげられる。

有機シリルアミンの例としては、*N*-トリメチルシリルイミダゾール、*N*-*i*-ブチルジメチルシリルイミダゾール、*N*-ジメチルエチルシリルイミダゾール、*N*-ジメチル *n*-プロピルシリルイミダゾール、*N*-ジメチルイソプロピルシリルイミダゾール、*N*-トリメチルシリルジメチルアミン、*N*-トリメチルシリルジエチルアミン、*N*-トリメチルシリルピロール、*N*-トリメチルシリルピロリジン、*N*-トリメチルシリルピペリジン、1-シアノエチル（ジエチルアミノ）ジメチルシラン、ペンタフルオロフェニルジメチルシリルアミンがあげられる。

有機シリルアミド及び誘導体の例としては、N,0-ビストリメチルシリルアセトアミド、N,0-ビストリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、N-トリメチルシリルアセトアミド、N-メチル-N-トリメチルシリルアセトアミド、N-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、N-メチル-N-トリメチルシリルヘプタフルオロブチルアミド、N-(1-ブチルジメチルシリル)-N-トリフルオロアセトアミド、N,0-ビス(ジエチルハイドロシリル)トリフルオロアセトアミドがあげられる。

有機シラザンの例としては、ヘキサメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン、1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、1,3-ビス(クロロメチル)テトラメチルジシラザン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシラザンがあげられる。

その他のシリル化剤としては、N-メトキシ-N,0-ビストリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、N-メトキシ-N,0-ビストリメチルシリルカーバメート、N,0-ビストリメチルシリルスルファメートメート、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホナート、N,N'-ビストリメチルシリル尿素があげられる。

好ましいシリル化剤はヘキサメチルジシラザンである。

このように調製された触媒は、高い表面積と高度に分散したチタン活性点を有するので選択的酸化反応、例えばオレフィンのエポキシ化反応、ケトンのアンモオキシム化反応、ケトンの合成反応、グリコール化反応、ベンゼンの水酸基付加反応等に用いることが可能と思われる。アルミナ等の第三成分の添加により酸点を生じさせることも可能であり、アルキル化反応や接触改質反応等にも使用することが可能であると思われる。

本発明の触媒は特にオレフィン型化合物とハイドロパーオキサイドを反応させるオキシラン化合物の製造方法に好適に使用され得る。

オレフィン型化合物は非環式、単環式、二環式又は多環式化合物であってよく、モノオレフィン型、ジオレフィン型又はポリオレフィン型のものであってよい。オレフィン結合が2以上ある場合には、これらは共役結合又は非共役結合であってよい。炭素原子2~60個のオレフィン型化合物が一般に好ましい。

置換基を有していてもよいが、置換基は比較的安定な基であることが好ましい。このような炭化水素の例にはエチレン、プロピレン、ブテン-1、イソブチレン、ヘキセン-1、ヘキセン-2、ヘキセン-3、オクテン-1、デセン-1、スチレン、シクロヘキセン等があげられる。適当なジオレフィン型化合物の例
5 にはブタジエン、イソプレンがあげられる。置換基が存在してもよく、その例にはハロゲン原子があげられ、更にまた、酸素、硫黄、窒素原子を、水素及び/又は炭素原子と共に含有する種々の置換基が存在してもよい。特に好ましいオレフィン型化合物はオレフィン型不飽和アルコール及びハロゲンで置換されたオレフィン型不飽和炭化水素であり、その例にはアリルアルコール、クロチ
10 ルアルコール、塩化アリルがあげられる。特に好適なものは炭素原子3~40個のアルケンであって、これはヒドロキシル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい。

ハイドロパーオキシドの例として、有機ハイドロパーオキシドをあげる
ことができる。有機ハイドロパーオキシドは、一般式



(ここにRは1価のヒドロカルビル基である。)

を有する化合物であって、これはオレフィン型化合物と反応して、オキシラン化合物及び化合物R-OHを生成する。好ましくは、基Rは炭素原子を3~20個を有する基である。最も好ましくは、これは炭素原子3~10個のヒドロ
20 カルビル基、特に第2又は第3アルキル基又はアラルキル基である。これらの基のうちで特に好ましい基は第3アルキル基、及び第2又は第3アラルキル基であって、その具体例には第3ブチル基、第3ペンチル基、シクロペンチル基、2-フェニルプロピル-2基があげられ、更にまた、テトラリン分子の脂肪族側鎖から水素原子を除去することによって生じる種々のテトラニル基もあげ
25 られる。

有機ハイドロパーオキシドとしてクメンハイドロパーオキシドを使用した場合には、その結果得られるヒドロキシル化合物は2-フェニル-2-プロパノールである。これは脱水反応によって α -メチルスチレンに変換できる。 α -メチルスチレンは工業的に有用な物質である。

- 有機ハイドロパーオキサイドとして第3ペンチルハイドロパーオキサイドを使用したときに得られる第3ペンチルアルコールの脱水反応によって生じる第3アミレンは、イソプレンの前駆体として有用な物質である。第3ペンチルアルコールはオクタン価向上剤であるメチル第3ペンチルエーテルの前駆体としても有用である。

有機ハイドロパーオキサイドとして1-ブチルハイドロパーオキサイドを使用したときに得られる1-ブチルアルコールはオクタン価向上剤であるメチル1-ブチルエーテルの前駆体として有用な物質である。

- 有機ハイドロパーオキサイド以外のハイドロパーオキサイドの例として過酸化水素をあげることができる。

過酸化水素は化学式 HOOH の化合物であって、通常水溶液の形で得ることができる。これはオレフィン型化合物と反応して、オキシラン化合物及び水を生成する。

- 原料物質として使用される有機ハイドロパーオキサイド及び過酸化水素は、希薄又は濃厚な精製物又は非精製物であってよい。

- エポキシ化反応は、溶媒及び／又は希釈剤を用いて液相中で実施できる。溶媒及び希釈剤は、反応時の温度及び圧力のもとで液体であり、かつ、反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は使用されるハイドロパーオキサイド溶液中に存在する物質からなるものであってよい。
- たとえばクメンハイドロパーオキサイドがクメンハイドロパーオキサイドとその原料であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。

- エポキシ化反応温度は一般に $0 \sim 200^\circ\text{C}$ であるが、 $25 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度が好ましい。圧力は、反応混合物を液体の状態に保つのに十分な圧力でよい。
- 一般に圧力は $100 \sim 10000 \text{ kPa}$ であることが有利である。

エポキシ化反応の終了後に、所望生成物を含有する液状混合物が触媒組成物から容易に分離できる。次いで液状混合物を適当な方法によって精製できる。精製は分別蒸留、選択抽出、濾過、洗浄等を含む。溶媒、触媒、未反応オレフ

イン型化合物、未反応ハイドロパーオキサイドは再循環して再び使用することもできる。

- 本発明方法はスラリー、固定床の形で行うことが出来、大規模な工業的操作の場合には固定床を用いることが好ましい。本発明による触媒成型体を固定床
- 5 に用いた場合は、粉体を使用した場合に比べ反応管の前後の圧力損失が少ないため反応のオペレーションが容易であり、また触媒の下流への流出も少なく触媒と反応物の分離が容易であり、充填時などのハンドリングにも優れているという工業的に優れた特徴を有している。本発明の方法は、回分法、半連続法又は連続法によって実施できる。反応体を含む液を固定床に通した場合には、
- 10 反応帯域から出た液状混合物には、触媒が全く含まれていないか又は実質的に含まれていない。

実施例

以下に実施例により本発明を説明する。

15 実施例 1

触媒の調製（第一工程）

- 16重量%セチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液62.5gを攪拌し、これに室温でチタニウム（IV）テトライソプロポキシド9.25gと2-プロパノール50.0gの混合溶液を滴下して加えた。30分間攪拌し
- 20 た後、テトラメチルオルトシリケート190.5gを滴下した。2-プロパノール5.0gを添加した後、3時間攪拌を続けた。生じた沈殿をろ別し、5リットルのイオン交換水で水洗した。得られた沈殿を減圧下、100℃で5時間乾燥した。

成型体の作製（第二工程）

- 25 実施例1の第一工程で得られた白色固体40.0gに水8.0gを加え良く混合したものを、錠剤成型器（内径3cm）を用いて1トン/cm²の圧力で圧縮成型した。得られた錠剤を破碎し、篩を用いて0.5～1.0mmの触媒成型体を得た。0.5mm以下の固体はリサイクルして、再度圧縮成型した。そ

の後得られた0.5～1.0mmの触媒成型体を減圧下100℃で5時間乾燥した。

型剤の抽出除去（第三工程）

- 第二工程で得られた成型体20gをフラスコに入れ、200mlのメタノールと濃塩酸（含量36重量%）10gとの混合溶液を加えた。攪拌しながらリ
5 フラックス温度で1時間加熱を続け、放冷した後、ろ過により溶液を除去した。
200mlのメタノールと濃塩酸5gとの混合溶液を用いて同様の操作をもう
一度繰り返した。最後に200mlのメタノールで1時間リフラックスさせた
後、最終的にろ別した成型体を120℃、10mmHgで1.5時間減圧乾燥
10 させた。

シリル化（第四工程）

- 第三工程で得られた成型体10g、ヘキサメチルジシラザン6.8g、トル
エン100gを混合し、攪拌下、1.5時間加熱還流した。混合物から濾過に
より液を留去した。トルエン200gで洗浄し、120℃、10mmHgで2
15 時間減圧乾燥することにより触媒成型体を得た。

上記のように調製された触媒成型体は、比表面積1144m²/g、平均細孔
径26.0Å、細孔容量0.74ml/gを有した。

比較例1

- 実施例1の圧縮成型（第二工程）を行わずに、実施例1の第一工程で得られ
20 た白色固体を直接、型剤の抽出除去（第三工程）及びシリル化（第四工程）に
付したところ触媒粉体を得られた。各処理の条件は実施例1と同様に行った。

上記のように調製された触媒粉体は、比表面積952m²/g、平均細孔径2
4.5Å、細孔容量0.59ml/gを有した。

実施例2

- 25 プロピレンオキサイド（PO）の合成

実施例1で得られた触媒成型体を27%クメンハイドロパーオキサイド（C
HPO）とプロピレン（C₃）を用いて固定床流通反応装置で評価した。触
媒層は内径4mm、長さ600mmで反応条件はLHSV=8h⁻¹、C₃/C
HPOモル比10、反応圧力（触媒層出口）3MPa、反応温度50℃を用い

た。反応開始後5時間目から30分間サンプリングを行った。反応成績を表1に示す。

比較例2

- 比較例1で得られた触媒粉体を実施例2と同様に固定床流通反応装置で評価した。反応成績を表1に示す。

表1

	実施例2	比較例2
触媒特性		
平均細孔径 (Å)	26.0	24.5
細孔分布範囲 (Å)	5-80 ^{*1}	5-80
比細孔容量 (cm ³ /g)	0.74	0.59
形態	成型体	粉体
反応結果		
触媒量 (g)	2.87	2.52
CHPO 転化率 (%)	98.3	98.3
PO/C3' 選択率 (%) ^{*2}	99.4	99.6
圧力損失 (MPa) ^{*3}	<0.1	0.5

*1：細孔分布の最小値は窒素吸着法による測定限界値

*2：PO/C3' 選択率 = (生成POモル/反応C3'モル) × 100

*3：圧力損失は触媒層前後の圧力差

- 10 表1のクメンハイドロパーオキサイドを用いたプロピレンのエポキシ化反応において、本発明による触媒成型体は活性、選択性にともに粉体に匹敵する高い性能を示し、また触媒層前後の圧力損失がほとんどないことがわかる。圧力損失は触媒層の長さに比例するので、工業的な実施には本発明の触媒成型体が優れていることがわかる。

産業上の利用可能性

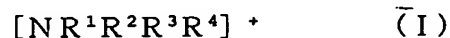
本発明により、高収率及び高選択率下にオレフィン型化合物とハイドロパーオキサイドからオキシラン化合物を製造することができるチタン含有珪素酸化

物触媒成型体、該触媒成型体の製造方法及びオキシラン化合物の製造方法を提供することができる。

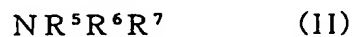
請 求 の 範 囲

1. 下記（１）～（４）の全ての条件を充足するチタン含有珪素酸化物触媒成型体。

- 5 （１）：平均細孔径が１０Å以上であること
 （２）：全細孔容量の９０％以上が５～２００Åの細孔径を有すること
 （３）：比細孔容量が０．２ｃｍ^３/ｇ以上であること
 （４）：下記の一般式（Ⅰ）で表される第４級アンモニウムイオン又は下記の一般式（Ⅱ）で表されるアミンを型剤として用い、その後該型剤を除去して
 10 得られるものであること



（式（Ⅰ）中、 R^1 は炭素数２～３６の直鎖状又は分岐状の炭化水素基を表し、 $\text{R}^2\sim\text{R}^4$ は炭素数１～６のアルキル基を表す。）



- 15 （式（Ⅱ）中、 R^5 は炭素数２～３６の直鎖状又は分岐状の炭化水素基を表し、 R^6 、 R^7 は水素又は炭素数１～６のアルキル基を表す。）

2. 成型体が圧縮成型法により製造されたものである請求の範囲第１項記載の触媒成型体。

3. 下記の工程を有する請求の範囲第１項記載の触媒成型体の製造方法。

- 20 第一工程：シリカ源、チタン源及び型剤としての第４級アンモニウムイオン又はアミンを液状で混合・攪拌することにより触媒成分及び型剤を含有する固体を得る工程

 第二工程：触媒成分を含む固体を成型する工程

 第三工程：触媒成分及び型剤を含有する固体から型剤を除去する工程

- 25 4. 成型が圧縮成型法により行われる請求の範囲第３項記載の製造方法。

 5. 圧縮成型に付す触媒成分を含む固体の含水率が１～７０重量％である請求の範囲第４項記載の製造方法。

6. 請求の範囲第1項記載の触媒成型体の存在下、オレフィン型化合物と
ハイドロパーオキサイドを反応させることを特徴とするオキシラン化合物の製
造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00585

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J29/89, C07D301/19, C07D301/12, C07D303/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J29/89, C07D301/19, C07D301/12, C07D303/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	CN, 1247101, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 15 March, 2000 (15.03.00) & CN, 1248579, A & SG, 73663, A1 & NL, 1012748, C2 & NL, 1012749, A & KR, 200017003, A & KR, 2000017002, A & JP, 2000107604, A	1-6
X A	EP, 838431, A1 (Degussa AG), 29 April, 1998 (29.04.98), (Claims; Column 3, lines 13 to 28; Column 4, lines 33 to 39, 55 to Column 5, line 5; example) & DE, 19644348, A & BR, 9705154, A & US, 6054112, A & JP, 10-139421, A	1, 2, 6 3-5
X A	JP, 7-300312, A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 14 November, 1995 (14.11.95), (Claims; Par. Nos. [0002], [0010], [0013], [0024] to [0045]) (Family: none)	1, 2, 6 3-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing
date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means

"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 April, 2001 (25.04.01)

Date of mailing of the international search report
15 May, 2001 (15.05.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/00585

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. B01J29/89, C07D301/19, C07D301/12, C07D303/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. B01J29/89, C07D301/19, C07D301/12, C07D303/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	CN, 1247101, A (住友化学工業株式会社) 15.03月.2000 (15.03.00) & CN, 1248579, A & SG, 73663, A1 & NL, 1012748, C2 & NL, 1012749, A & KR, 200017003, A & KR, 2000017002, A & JP, 2000107604, A	1-6
X A	EP, 838431, A1 (デグッサ アクチェンゲゼルシャフト) 29.4月.199 8 (29.04.98) (請求の範囲、第3欄第13行~第28行、第4欄 第33行~第39行、第55行~第5欄第5行、実施例) & DE, 19 644348, A & BR, 9705154, A & US, 6054112, A & JP, 10-139421, A	1, 2, 6 3-5
X	JP, 7-300312, A (株式会社日本触媒) 14.11月.1995 (14.11.95)	1, 2, 6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 25.04.01

国際調査報告の発送日 15.05.01

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
繁田 えい子

4G 9342

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	(特許請求の範囲、【0002】、【0010】、【0013】、【0024】～ 【0045】) (ファミリーなし)	3-5